

# 高分子精密科学研究室

<スタッフ> 橋爪 章仁 (教授) 中畑 雅樹 (助教)

<研究のキーワード>

- (1) 銅(I)触媒アジド・アルキン環化付加 (2) 高密度トリアゾールポリマー  
(3) 立体規則性 (4) 感熱応答性 (5) 多価相互作用 (6) 分子集合体

<令和5年度の主な研究活動概要>

当研究室では、精密に合成した高分子を用いて、高分子の本質の理解と利用を目指して研究を行っている。令和5年度は、(1) 立体規則性高密度トリアゾールポリマー溶液の温度応答性、(2) ホスト残基およびゲスト残基を有する分子の相互作用、および (3) 水系媒体中における分子集合状態の解明について研究を行った。

## (1) 立体規則性高密度トリアゾールポリマー溶液の温度応答性

当研究室では、分子量、立体化学、モノマー配列が制御されたポリマーを合成するために、4-アジド-5-ヘキシン酸誘導体の銅(I)アジド・アルキン環化付加 (CuAAC) による高分子合成を行っている。*N*-エチル-*N*-メチル 4-アジド-5-ヘキシンアミド (ME) の *R*-*R*-ダイマーと *R*-*S*-ダイマーを合成し、そのダイマーをモノマーとして CuAAC 重合することにより、*iso*-poly(ME)、*syndio*-poly(ME) を合成した。*iso*-poly(ME) とジメチルスルホキシド (DMSO) および *N,N*-ジメチルホルムアミド (DMF) との二元混合物は、温度を上げるとある温度でゲルからゾルに変化する熱応答性ゲル・ゾル転移を起こした。一方、*syndio*-poly(ME) の水溶液は下限臨界溶液温度 (LCST) 型の相転移を起こし、低温では透明であった溶液が、温度が上がるとある温度で濁った状態になった (図1)。注目すべきことに、残留銅イオンの量が少なく分子量が低い *syndio*-poly(ME) 試料では、遅い温度変化速度において、昇温過程で透過率が低下する温度領域よりも高い温度領域で降温過程での透過率の回復が観察された<sup>1</sup>。

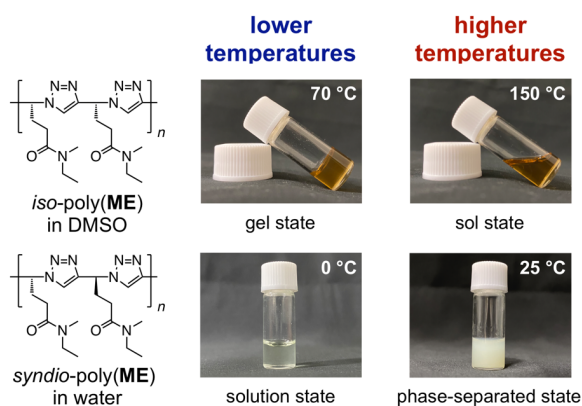


図1 立体規則性 poly(ME) 溶液の温度応答性

## (2) ホスト残基およびゲスト残基を有する分子の相互作用

一価および二価のホスト分子 ( $\beta$ CD, *d*- $\beta$ CD2-1, *d*- $\beta$ CD2-2, *c*- $\beta$ CD2) と、多価および二価のゲスト分子 (p(AANa/Npx), *c*-Ad2) との水性媒体中での相互作用を調査した (図2)<sup>2</sup>。p(AANa/Npx)と  $\beta$ CD および *c*- $\beta$ CD2 との相互作用を定常蛍光により調査した。p(AANa/Npx)/ $\beta$ CD 相互作用は 1 対 1 の錯体形成モデルに従うのに対し、

p(AANa/Npx)/ $\alpha$ - $\beta$ CD 相互作用は 2 段階の錯体形成モデルで説明され、負の協同性を示した。 $c$ -Ad2 と  $\beta$ CD、 $d$ - $\beta$ CD2-1、 $d$ - $\beta$ CD2-2、 $c$ - $\beta$ CD2 との相互作用を  $^1\text{H}$  NMR で調査した。 $c$ -Ad2/ $\beta$ CD 相互作用は 1 対 1 の複合体形成モデルに従い、 $c$ -Ad2/ $d$ - $\beta$ CD2-1 相互作用は環状二量体形成モデルで説明された。一方、 $c$ -Ad2/ $d$ - $\beta$ CD2-2 および  $c$ -Ad2/ $c$ - $\beta$ CD2 相互作用は 2 段階複合体形成モデルで説明され、 $c$ -Ad2/ $c$ - $\beta$ CD2 系は正の協同性を示した。得られたデータから、柔軟な二価のゲスト分子と柔軟性の低い二価のホスト分子の組み合わせは、柔軟な二価のゲスト分子とホスト分子の組み合わせよりも環状二量体を形成しやすいと結論できる。

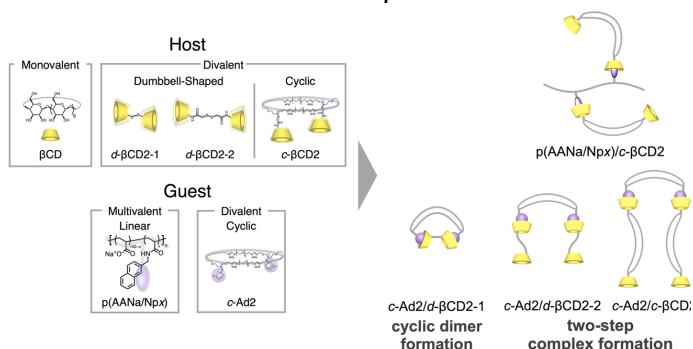


図 2 用いたホスト分子とゲスト分子、および、それらの相互作用様式

### (3) 水系媒体中における分子分散・凝集状態の解明

テトラヒドロフラン (THF) は、様々な疎水性有機分子に対する溶媒である。有機溶媒中での疎水性有機分子の分散・凝集状態を制御するために、貧溶媒である水と混合することがしばしば行われる。水と THF とは巨視的には混和するが、その中には微視的な不均一性が内在する。こうした特性が疎水性有機分子の分散・集合状態に与える影響は詳細に解明されていなかった。そこで、凝集状態に依存して発光の強度や波長が変化する発光分子を用いて、水-THF 混合溶媒の組成と分子の分散・凝集状態との相関を調査した。発光分子が、媒体の含水率に依存して大きさの異なる nm ~  $\mu\text{m}$  スケールの輝点として安定分散することが、蛍光顕微鏡観察によって示された (図 3)。動的光散乱、中性子小角散乱・広角 X 線散乱 (共同研究者により実施) などの測定により、THF を主成分とする階層構造の中に発光分子が取り込まれ、含水率に応じて異なる集合状態をとることが示唆された<sup>3</sup>。

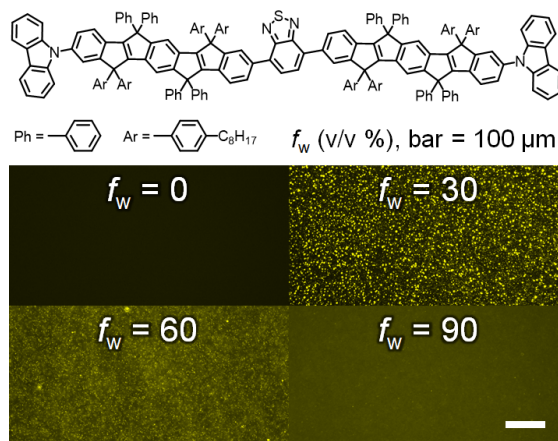


図 3 水の体積分率 ( $f_w$ ) の異なる混合溶媒中での疎水性発光分子の分散状態

#### <参考文献>

1. Okuno, K.; Miura, J.; Yamasaki, S.; Nakahata, M.; Kamon, Y.; Hashidzume, A. *Polym. Chem.* **2023**, *14*, 1488-1496.
2. Ishitsuka, K.; Nakahata, M.; Kamon, Y.; Hashidzume, A. *Chem. Lett.* **2023**, *52*, 752-756.
3. Tsuji, H.; Nakahata, M.; Hishida, M.; Seto, H.; Motokawa, R.; Inoue, T.; Egawa, Y. *J. Phys. Chem. Lett.* **2023**, *14*, 11235-11241.